



## Perfectionnements aux procédés de diffusion des métaux.

Société dite : METALLIC SURFACES RESEARCH LABORATORIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 31 mars 1959, à 15<sup>h</sup> 51<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 11 janvier 1960. — Publié le 2 juin 1960.

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 1<sup>er</sup> avril 1958,  
au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des perfectionnements dans le domaine de la diffusion des métaux et plus particulièrement le dépôt d'une couche métallique, au moyen d'une diffusion totale ou partielle d'un métal dans un autre métal.

La plupart des procédés de diffusion des métaux à partir de la phase gazeuse dépendent de la réaction, à température élevée, d'un sel halogène d'un métal à la surface d'un autre métal ; des exemples bien connus de tels procédés sont le siliciage et le chromage.

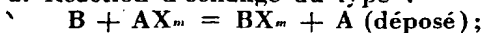
La formation d'une couche de diffusion résulte d'un ou de deux facteurs distincts et souvent simultanés :

1° La réaction superficielle intéressant le dépôt du métal diffusant (en solution), et;

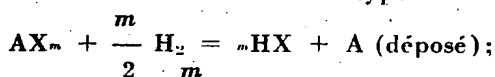
2° La diffusion progressive du métal déposé dans le métal de base, diffusion dont la nature et l'ampleur sont fonction des caractéristiques respectives des deux métaux considérés.

Lorsqu'on considère le cas général d'un métal en solution A et d'un métal de base B, X étant un atome d'halogène, trois types de réactions générales sont normalement possibles :

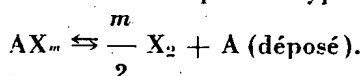
a. Réaction d'échange du type :



b. Réaction de réduction du type :



c. Dissociation thermique du type :



Pour l'établissement des équations ci-dessus, on s'est basé sur l'hypothèse que les métaux A et B présentent la même valence m. On peut déterminer, dans une large mesure, la possibilité de réalisation de ces réactions en considé-

rant l'énergie libre de la formation des sels halogènes respectifs. On obtient une bonne approximation de la possibilité de réalisation des réactions a, b ou c en considérant les courbes rapportées au log<sub>10</sub> des états d'équilibre constants pour  $M + X_2 \rightleftharpoons MX_2$ , en fonction de la température, M étant un atome métallique.

Pour toute température donnée, la différence de -1 à -2 unités représente une transformation de sels halogènes en couche métallique, dans une proportion variant entre approximativement 10 % et 1 % de la vapeur du sel halogène. On peut, par conséquent, constater qu'une plage d'utilisation pratique existe entre 0 et -2 unités, sur la courbe intéressée.

Si l'on se base sur un étalon rapporté au sel halogène du métal de base, il est possible que la réaction a ait lieu (échange) ; contrairement, dans le cas d'un halogène hydrogéné, il est possible que la réaction b ait lieu (réduction par l'hydrogène).

Pour toute combinaison de métaux donnée, par exemple pour la diffusion de chrome dans de l'acier, on obtient les données correspondantes en comparant les courbes représentant log<sub>10</sub> de  $Cr + X_2 \rightarrow CrX_2$  avec  $Fe + X_2 \rightarrow FeX_2$  et  $H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$ , la dernière équation étant basée sur l'hypothèse de la présence d'hydrogène pendant le déroulement du processus.

La comparaison de ces courbes révélera des différences appréciables du comportement suivant l'halogène utilisé comme « véhicule », et en fonction de la quantité d'hydrogène présent pendant le déroulement du processus. Il sera, par conséquent possible d'arriver à une sélection préliminaire d'une concentration convenable d'halogène et d'hydrogène en fonction des résultats désirés, à toute température donnée. Cette sélection n'est cependant pratiquement

utilisable qu'à l'intérieur de limites relativement étroites, mais suivant le principe général exposé ci-dessus, il sera évidemment possible d'influencer profondément la nature de la réaction, en introduisant de faibles concentrations d'autres éléments métalliques ou non métalliques qui ont pour but de modifier la réaction dans le sens désiré.

Le procédé peut généralement être appliqué à la plupart des cas de diffusion d'un métal dans un autre, à partir de sels halogènes, et bien que l'étude des données théoriques permette d'obtenir des renseignements appréciables, il n'est pas possible d'énoncer un principe général couvrant les nombreuses combinaisons possibles de métaux. Ceci s'explique par le fait que l'influence importante des pressions de vapeur respectives des sels halogènes doit être prise en considération en même temps que d'autres données thermodynamiques fondamentales. Il s'ensuit par conséquent qu'une partie considérable des travaux de recherches est obligatoirement basée sur la sélection empirique des conditions précises de traitement.

L'invention a pour objet un procédé permettant d'obtenir un meilleur taux de dépôt, avec ou sans diffusion, d'un élément sur un métal, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on utilise, dans la proportion requise, soit deux ou plus de deux sels halogènes volatils, soit un troisième élément constitué de préférence par un métal ou un métalloïde, en combinaison avec un ou plusieurs sels halogènes volatils qui, dans certaines concentrations, augmentent l'intensité des réactions superficielles, lesdites réactions étant des réactions d'échange, de réduction ou de dissociation thermique et ayant lieu soit simultanément, c'est-à-dire en combinaison lors d'un seul processus, soit par phases successives.

On doit noter que le procédé selon l'invention est mis en œuvre dans une enceinte fermée pouvant contenir une atmosphère contrôlée constituée par un gaz qui peut être un gaz inerte, par exemple de l'argon ou de l'hélium, ou qui peut réagir par réduction ou nitruration avec l'un des métaux ou tous les métaux en présence, le gaz précité pouvant être de l'hydrogène, de l'azote ou une combinaison de ces deux gaz.

Il semble que l'effet obtenu par l'addition d'un ou de plusieurs halogènes soit dû au fait que la présence de petites quantités de sels halogènes volatils empêche la formation de sels halogènes stables qui, avec le temps, auraient tendance à former une pellicule à la surface des particules de chrome et sur les surfaces à enrober. Par conséquent, ces faibles additions de sels halogènes volatils favorisent une réaction superficielle efficace.

Les exemples suivants, non limitatifs, feront

bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent desdits exemples faisant, bien entendu, partie de celle-ci.

*Exemple 1.* — A un mélange de 70 parties (poids) d'alumine et de 30 parties (poids) de chrome en poudre, on ajoute 0,2 % (poids) de fluorure d'ammonium, ce dernier agissant comme « véhicule ». Des objets en fer ou en acier sont placés de manière à être en contact avec le mélange pulvérulent ci-dessus et chauffés à une température de l'ordre de 800 à 1.200 °C, dans des conditions excluant toute possibilité d'oxydation. Un chauffage à 1.020 °C pendant quatre heures, dans ces conditions, permettra d'obtenir une couche à forte teneur en chrome, sur une éprouvette d'acier à faible teneur en carbone; l'épaisseur de cette couche sera d'approximativement 0,076 mm, et sa teneur en chrome se chiffrera par 25 % environ. Lorsqu'on utilise le mélange pulvérulent à plusieurs reprises tout en prenant soin de renouveler le composé faisant fonction de « véhicule » afin de régler la concentration de chrome après chaque application, on constate qu'après un certain nombre d'opérations, les résultats deviennent moins satisfaisants et, après environ 8 à 10 opérations consécutives, le composé ne permet plus d'obtenir des résultats comparables à ceux des premières applications.

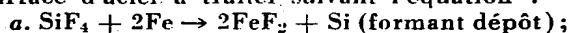
Cependant, selon la présente invention, l'addition de faibles concentrations de chlorure chimiquement lié, tel que le chlorure d'ammonium ou tout autre chlorure volatil convenable, assure une efficacité satisfaisante d'un mélange pulvérulent composé comme indiqué ci-dessus, même après un usage prolongé. Ainsi, un mélange comprenant 70 parties (poids) d'alumine pulvérulent et 30 parties (poids) de chrome en poudre additionné de 0,2 % (poids) de fluorure d'ammonium et de 0,01 % (poids) de chlorure d'ammonium, présentera une efficacité satisfaisante pendant des périodes prolongées.

*Exemple 2.* — Le silicium constitue un exemple d'un troisième élément approprié qu'on peut ajouter, selon l'invention, aux substances réactives en présence, afin d'obtenir les améliorations décrites ci-dessus. Le silicium peut, par exemple, être utilisé dans des concentrations de 0,5 à 2 %, lorsqu'il est utilisé sous sa forme élémentaire, mais on peut même utiliser des quantités plus grandes lorsque le silicium est combiné avec un métal, par exemple du fer.

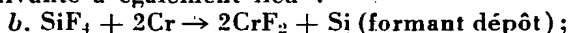
Un mélange comprenant 70 parties (poids) de poudre d'alumine et 30 parties (poids) de chrome en poudre, additionné de 2 % (poids) de fluorure d'ammonium et de 1 % (poids) de poudre de silicium, permet d'obtenir des résultats aussi satisfaisants ou meilleurs que ceux

obtenus par le mélange décrit dans l'exemple 1. La raison de cette amélioration des résultats peut être facilement déduite des données thermodynamiques mentionnées ci-dessus.

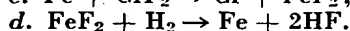
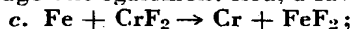
Au début, alors que la température de réaction est encore relativement basse, il se forme du tétrafluorure de silicium qui réagit avec la surface d'acier à traiter suivant l'équation :



Lorsque la température augmente, la réaction suivante a également lieu :



En outre, les réactions normales de chromage ont également lieu, à savoir :



Le silicium a par conséquent deux effets : premièrement, il réagit avec la surface d'acier et le chrome, et deuxièmement, il empêche la formation de pellicules de fluorure stable. Il s'ensuit que la diffusion du chrome se fait à un taux accru, tandis qu'un faible pourcentage de silicium, provenant de la réaction a, subsiste dans la couche obtenue. La présence d'un faible pourcentage de silicium dans la couche chromée n'a pas d'effet défavorable sur les propriétés générales de la couche et améliore sensiblement la résistance de cette couche à l'oxydation, aux températures élevées.

L'addition supplémentaire de faibles quantités de chlorures, de bromures ou d'iodures au produit contenant du silicium, permet d'améliorer davantage les résultats obtenus.

*Exemple 3.* — L'importance de l'adaptation expérimentale des conditions à la nature du métal sur lequel on désire appliquer une couche de revêtement est démontrée pour le cas de l'application de la poudre décrite dans l'exemple 2 au traitement du nickel. On obtient une couche épaisse à forte teneur en chrome dans les conditions décrites, mais la surface de l'objet en nickel traité réagit dans une mesure suffisante pour former, avec le chrome et le nickel, une phase qui fond à la température de traitement.

Si l'on réduit à 0,1 % la teneur en silicium du mélange pulvérulent, la surface de nickel ne devient pas rugueuse, et la couche à forte teneur en chrome est sensiblement plus épaisse que celle obtenue en l'absence de silicium.

*Exemple 4.* — Pour silicier l'acier doux et d'autres métaux, on peut appliquer un certain nombre de procédés dans lesquels un tétrahalogénure réagit avec la surface métallique. Généralement, la couche à forte teneur en silicium est poreuse et la surface est rugueuse. On a constaté qu'on peut convenablement contrôler l'activité du tétrahalogénure de silicium, dans le cas de l'utilisation d'un mélange pulvérulent de traitement, en ajoutant une certaine quantité

d'un autre métal qui peut diffuser dans le métal de base.

Par exemple, on a placé des pièces en acier doux dans un mélange pulvérulent comprenant 4 parties (poids) de poudre de silicium, 5 parties de poudre de chrome, 91 parties d'alumine et 0,5 partie de fluorure d'ammonium. Le mélange a été chauffé dans un récipient étanche à 1100 °C pendant six heures. L'acier était lisse après le traitement ; on a obtenu une couche superficielle renfermant du silicium et présentant une épaisseur de 0,203 mm. La « couche » était sensiblement exempte de pores et contenait une faible quantité de chrome.

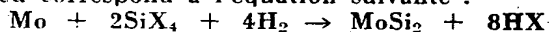
*Exemple 5.* — On a constaté qu'on peut chromer le zirconium en appliquant des procédés similaires à ceux utilisés pour l'acier, à condition qu'on se serve d'une poudre modifiée convenablement. Etant donné que le zirconium réagit avec l'azote et l'hydrogène, on doit prévoir une atmosphère exempte de ces gaz. Un mélange pulvérulent approprié est constitué comme suit :

Chrome en poudre.....	25 parties
Beryllium en poudre....	2 »
Oxyde de zirconium....	73 »
Iode .....	0,1 »

Le zirconium, placé dans ce mélange et chauffé à 1050 °C pendant plusieurs heures, fut revêtu d'une couche adhérente renfermant en moyenne 15 % de chrome. Aucune trace de beryllium n'a pu être décelée.

En l'absence de beryllium, on a constaté une perte considérable de zirconium, due à la formation d'iodure de zirconium volatil ; la surface montrait de profondes piqures et la couche de revêtement se détachait de la surface de zirconium, lors du refroidissement.

Les remarques précédentes montrent l'application du principe général défini ci-dessus à une opération unique de traitement. Cependant, ces principes peuvent également être appliqués lorsqu'il s'agit de traitements de diffusion successifs. C'est ainsi qu'on peut appliquer une couche de chrome diffusé au molybdène, en chauffant le métal à une température élevée, en présence d'un sel halogène de chrome et d'hydrogène ; la réaction qui s'ensuit est une réaction de réduction ou de dissociation chimique. On peut également appliquer une couche de silicium diffusé au molybdène, en procédant à un chauffage en présence d'une tétrahalogénure de silicium et d'hydrogène ; la réaction qui a lieu correspond à l'équation suivante :



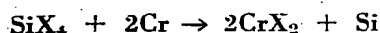
Ainsi, dans les deux cas, le chromage et le siliciage ne se font que par dépôt, sans enlèvement d'atomes du métal de base, c'est-à-dire sans qu'une réaction d'échange ait lieu.

Les réactions d'échange et de réduction ne

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

sont pas toujours efficaces, étant donné qu'elles dépendent, dans une large mesure, de la répartition des gaz réactifs et des conditions physiques qui règnent à la surface du métal de base. On a constaté que des résultats plus satisfaisants peuvent être obtenus si l'on peut provoquer une réaction d'échange au cours des opérations. Ainsi, une réaction du type :



est possible. Donc, le procédé préféré de siliciage du molybdène ou d'autres métaux sur lesquels le silicium ne peut être déposé que par une réaction de réduction ou par une dissociation thermique, consiste à chromer d'abord la surface de molybdène au moyen d'un procédé convenable, par exemple par chauffage à une température de 1200 °C pendant six heures, en présence d'un mélange comprenant 50 parties (poids) de poudre de chrome, 50 parties (poids) de poudre d'alumine et 0,1 % (poids) d'un sel halogène d'aluminium, et à silicier le molybdène chromé au moyen d'un procédé convenable quelconque, par exemple par chauffage à une température de 1200 °C pendant quatre heures, en présence de tétrachlorure de silicium et d'hydrogène.

Étant donné que le siliciage du chrome peut être réalisé au moyen d'une réaction d'échange, il est possible de réduire à un minimum la concentration d'hydrogène pendant la seconde phase, et il est par conséquent également possible de contrôler, avec une précision relativement grande, la quantité de silicium retenue et, par suite, la composition de la couche résultante.

Les exemples ci-dessus ne servent qu'à illustrer les applications particulières de l'invention, mais les principes généraux ne sont pas limités aux métaux de base et aux métaux en solution indiqués. D'autres métaux de base convenables tels que le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le titane, le cuivre, le niobium, le tantale, le platine et leurs alliages, et d'autres métaux diffusants ou métaux en solution tels que le chrome, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le cadmium, le niobium, le tantale, le vanadium, le titane, le zirconium, le beryllium, le thorium et leurs alliages peuvent également être utilisés. De plus, on peut également utiliser des éléments tels que le silicium et le bore.

## RÉSUMÉ

1° Procédé pour améliorer le taux de dépôt, avec ou sans diffusion, d'un élément sur un métal, caractérisé en ce qu'on utilise, dans la proportion requise, soit deux ou plus de deux sels halogènes volatils, soit un troisième élément qui est, de préférence, un métal ou un métalloïde, en combinaison avec un ou plusieurs sels halogènes volatils qui, dans une certaine mesure, augmentent le taux des réactions superficielles, ces dernières étant des réactions d'échange, de réduction ou de dissociation thermique et ayant lieu, soit simultanément, c'est-à-dire en combinaison au cours d'un seul processus, soit en phases successives.

2° Modes de réalisation du procédé défini sous 1° comportant les particularités suivantes, prises isolément ou en combinaison :

a. La réaction de dépôt a lieu dans une enceinte fermée :

b. L'enceinte fermée contient une atmosphère contrôlée constituée par un gaz inerte :

c. L'atmosphère contrôlée est constituée par de l'argon ou de l'hélium ;

d. L'enceinte fermée contient une atmosphère contrôlée constituée par un gaz qui réagit avec l'un des métaux présents, ou avec tous les métaux présents :

e. Le gaz réagissant avec le métal ou les métaux intéressés est de l'hydrogène, de l'azote ou une combinaison de ces deux gaz ;

f. Les deux sels halogènes volatils utilisés sont constitués par un chlorure et un fluorure ;

g. Le troisième élément est du silicium ;

h. Le métal de base est du fer, de l'acier, du zirconium, du nickel, du cobalt, du molybdène, du tungstène, du titane, du cuivre, du niobium, du tantale, du platine ou un alliage d'un de ces métaux ;

i. L'élément à déposer à la surface du métal de base est du chrome, de l'aluminium, du nickel, du manganèse, du cobalt, du cuivre, du zinc, du cadmium, du niobium, du tantale, du vanadium, du titane, du zirconium, du beryllium, du thorium ou un alliage d'un de ces métaux, ou bien du silicium ou du bore ;

j. Les sels halogènes volatils utilisés sont des sels halogènes d'ammonium.

Société dite :

METALLIC SURFACES RESEARCH  
LABORATORIES LIMITED

Par procuration :

D. MALÉMONT, J. COUV RAT-DESVERGNES et R. CHAUCHARD

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---